

Mn₃O₄ 微观结构对固相合成类单晶锰酸锂的影响

尹金佩¹, 王 洋¹, 朱林剑², 刘泽萍², 范广新^{1,2*}

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 焦作伴侣纳米材料工程有限公司, 河南 焦作 454000)

摘要:探究了 Mn₃O₄ 的微观结构对高温固相法制备类单晶锰酸锂(LiMn₂O₄)的影响。结果表明,前驱体对 LiMn₂O₄ 的结构和形貌有决定性的影响。粒度小、比表面积大的类球形 Mn₃O₄ 更易制得类单晶锰酸锂,其颗粒团聚致密、表面光滑,且晶胞参数小、能量密度大、Li⁺浓度高。类单晶锰酸锂的综合电化学性能和热稳定性远高于非类单晶材料,在 0.2 C 倍率下首次放电比容量和库仑效率分别高达 112.50 mA·h/g、96.5%,8 C 倍率下放电比容量仍有 102.11 mA·h/g,200 次循环后容量保持率为 90.1%。类单晶锰酸锂优异的性能归因于其具有稳定的晶体结构和外露表面、较高的 Li⁺浓度,在电化学反应中结构稳定、锂离子迁移速率快、电极极化和电荷转移阻抗小。

关键词: 前驱体; 类单晶锰酸锂; 锂离子浓度; 微观结构; 热稳定性; 电子化学品

中图分类号: TQ152; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0608-06

Effect of Mn₃O₄ microstructure on solid-phase synthesis of mono-like lithium manganate

YIN Jinpei¹, WANG Yang¹, ZHU Linjian², LIU Zeping², FAN Guangxin^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China; 2. Jiaozuo Companion Nano Materials Engineering Co., Ltd., Jiaozuo 454000, Henan, China)

Abstract: The influence of Mn₃O₄ microstructure on the synthesis of mono-like lithium manganate(LiMn₂O₄) by high temperature solid state reaction was investigated, and the results showed that the precursors had a great influence on the structure and morphology of LiMn₂O₄. The spheroid Mn₃O₄ with small particle size and large specific surface area was more likely to produce mono-like lithium manganate, which had dense particle agglomeration, smooth surface, small cell parameters, high density and Li-ion concentration. The mono-like lithium manganate exhibited first discharge specific capacity of 112.50 mA·h/g and coulomb efficiency at 0.2 C rate of 96.5%, with the discharge specific capacity remained as high as 102.11 mA·h/g at 8 C rate and the capacity retention of 90.1% even after 200 recycles, indicating much higher comprehensive electrochemical performance and thermal stability in comparison to non-like single crystal material. The excellent performance of mono-like lithium manganate was attributed to its more stable crystal structure, larger exposed surface, and higher Li-ion concentration. Moreover, the mono-like lithium manganate displayed stable structure, fast lithium ion migration rate, small electrode polarization and charge transfer impedance during the electrochemical reaction process.

Key words: precursors; mono-like lithium manganate; Li-ion concentration; microstructure; thermal stability; electronic chemicals

随着便携式电子设备、电动工具和动力汽车等领域的快速发展,锂离子电池的应用越来越普遍。

作为正极材料的尖晶石锰酸锂(LiMn₂O₄)由于高比能量、安全性好、环境友好及成本低等优点得到广

收稿日期: 2022-08-20; 定用日期: 2022-10-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220775

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1804135, 51671080); 河南省科技创新人才计划(194200510019)

作者简介: 尹金佩(1998—),女,硕士生, E-mail: 18339183103@163.com。联系人: 范广新(1981—),男,副教授, E-mail: fangx@hpu.edu.cn。

泛应用,但其综合性能仍有待进一步提升^[1-3]。

改善正极材料性能的方法主要有离子掺杂、表面包覆和显微结构控制等^[4]。其中,显微结构控制因无需引入其他元素而备受关注,其通过控制显微结构得到的正极材料类型有核壳结构、纳米棒状、类球型和单晶结构等^[5-8]。单晶正极材料由于倍率性能优和循环寿命长等受到重视。但是单晶材料在制备过程中,由于要控制比例配制溶液,加入沉淀剂或络合剂,以及严格控制温度、pH、搅拌和反应速度,且生成沉淀物或凝胶后还需要经过滤、洗涤、干燥、烧结等步骤,工序繁琐,难以大批量生产^[8-10]。因此,产业上对具有类单晶结构且低成本的正极材料颇为青睐。到目前为止,已得到商业应用的类单晶正极材料有 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 等^[11-13]。工业上制备类单晶结构正极材料的常用方法是高温固相法,通过前驱体和锂盐界面间接触、反应、成核和晶体生长制得正极材料,其显微结构往往受前驱体的影响^[14]。 Mn_3O_4 因具有与锰酸锂相似的尖晶石结构,且合成的锰酸锂具有循环及高温性能好的优点,成为生产锰酸锂的常用前驱体之一^[15-16]。

鉴于此,本文选取两种不同微观结构的 Mn_3O_4 ,以探究其对制备类单晶锰酸锂结构和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Mn_3O_4 , 化学纯,中钢天源磁性材料厂; Li_2CO_3 , AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙炔黑(ACET,质量分数 99%),深圳市铭锐祥自动化设备有限公司;聚四氟乙烯(PVDF),化学纯,常熟市新华化工有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),AR,国药集团化学试剂有限公司;电解液(1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯溶液),AR,广州天赐高新材料股份有限公司。

OTF-1200X 型高温管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;CT3008W 型电池测试仪,深圳市新威尔电子有限公司;CS350H 型电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司;Merlin Compact 型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司;Smart-lab 型转靶 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司;3H-2000BET-A 型氮吸附比表面积测试仪(BET),北京贝士德公司;Mastersizer 3000E 型激光粒度分析仪,英国马尔文仪器公司;STA449F3-QMS403D 型程序控温热焓分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 材料制备

两种不同微观形貌和结构的 Mn_3O_4 分别记为前驱体 1、2,两种前驱体的微观形貌见图 1,基本理化信息如表 1 所示。可以看出,前驱体 2 与前驱体 1 相比,粒度更小且比表面积更大。分别将前驱体 1、2 和 Li_2CO_3 按 $n(Mn):n(Li)=2:1.05$ (8.259 g 前驱体和 2.100 g Li_2CO_3) 配比均匀混合后置于管式炉中,以 5 °C/min 的升温速率加热到 650 °C 并保温 10 h,再升温到 830 °C 保温 15 h,自然冷却至室温,得到两种锰酸锂材料,分别标记为 LMO-1 和 LMO-2。

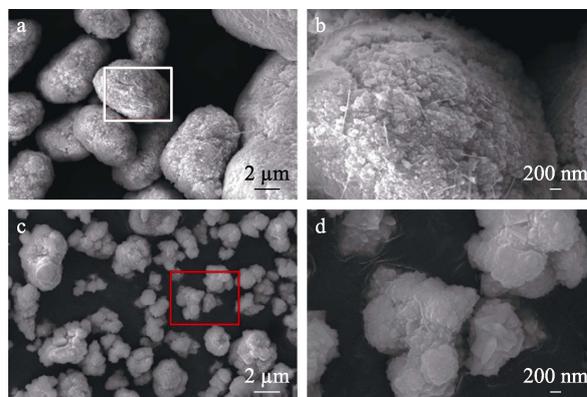


图 1 前驱体 1 (a、b) 和前驱体 2 (c、d) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of precursor 1 (a, b) and precursor 2 (c, d)

表 1 前驱体的主要物化指标

Table 1 Main physical and chemical indicators of precursors

材料名称	质量分数 ^① /%				粒度/ μm			比表面积 ^⑤ /(m^2/g)
	Mn	S	Cl	Fe	D10 ^②	D50 ^③	D90 ^④	
前驱体 1	71.28	0.02	0.04	0.0008	5.1	15.6	22.8	0.50
前驱体 2	71.40	0.01	0.03	0.0020	1.8	3.1	6.2	2.00

①除氧元素外的成分;②D10 为样品累积粒度分布达 10% 时所对应的粒径;③D50 为样品累积粒度分布达 50% 时所对应的粒径;④D90 为样品累积粒度分布达 90% 时所对应的粒径;⑤采用 BET 法计算,下同。

1.3 材料表征

用扫描电子显微镜(电压 10~15 kV)观察材料的颗粒形貌及尺寸;利用转靶 X 射线衍射仪(Cu

靶辐射)测试材料的晶体结构,条件为管电压 40 kV、管电流 150 mA、扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 、扫描速率 10 ($^\circ$)/min;使用氮吸附比表面积测试仪和激光粒度分

析仪分析材料的比表面积和粒度；利用程序控温热熔分析仪对材料进行热分析，测试条件为氮气气氛、升温速率为 5 °C/min、温度范围 30~500 °C。

1.4 电化学性能测试

将锰酸锂样品、导电剂(炭黑)和粘结剂(PVDF)按质量比 8 : 1 : 1 (总质量为 0.400 g)充分混合,加入 2 mL NMP 搅拌均匀得到浆料。然后将浆料涂敷在裁好的铝箔上,并在 90 °C 的真空干燥箱内干燥 12 h,得到正极片。以金属锂为负极,在充满氩气的手套箱中组装 CR2016 型纽扣电池。在充放电截止电压为 2.75~4.30 V 条件下,采用电池测试仪对电池进行充放电性能测试;使用电化学工作站对电池进行循环伏安曲线分析(扫描范围及速率为 3.0~4.6 V 和 0.2 mV/s)和交流阻抗测试(频率和振幅为 0.05~1 × 10⁵ Hz 和 5 mV)。

2 结果与讨论

2.1 Mn₃O₄ 微观结构对锰酸锂结构与形貌的影响

图 2a 是 LMO-1 和 LMO-2 材料的 XRD 谱图。对比可知,两种材料均是以 2θ=18.6° 为最强峰的衍射峰组,且与 LMO 的标准卡片(JCPDS No. 88-1026)位置相吻合,未出现明显的杂峰,两种锰酸锂都具有立方相尖晶石结构(空间群 *Fd3m*),说明尽管 Mn₃O₄ 微观结构不同,但不影响单一尖晶石锰酸锂相的形成^[17]。在尖晶石锰酸锂(三维隧道结构)中, Li⁺ 占据四面体 8a (8 为整个晶胞的等效点个数, a 为最高对称位置)位置; Mn^{3+/4+} 占据八面体 16d 位

置;八面体中空余的 16c 位与四面体 8a 位连通成 Li⁺ 扩散的三维通道 8a-16c-8a。在 2θ=18.597°、36.098° 处对应于晶面 (111) 和 (311) 特征峰强度的比值 [I₍₁₁₁₎/I₍₃₁₁₎] 可代表阳离子的混排程度^[18], 比值越高说明排列越有序。LMO-2 的 I₍₁₁₁₎/I₍₃₁₁₎ 值高于 LMO-1, 说明 LMO-2 晶体中原子排列更为有序。

为深入分析前驱体对锰酸锂晶体结构的影响,从无机晶体结构数据库(ICSD)中选择尖晶石型锰酸锂(ICSD85341)为模型,对上述 XRD 谱图进行 Rietveld 结构精修(如图 2b 所示,其中,差值=谱图衍射峰峰强-实际观察谱图衍射峰峰强),结果列于表 2。LMO-2 的 Li—O 键长较 LMO-1 大,因而具有较小的 Li—O 键能,更有利于 Li⁺ 的脱/嵌过程,提升材料的倍率性能。同时, LMO-2 晶胞参数和 Mn—O 键长均比 LMO-1 小,说明 LMO-2 的晶体结构更稳定,这是因为颗粒尺寸小、比表面积较大的前驱体,在固相反应中具有更高的反应活性,反应更加充分^[19],从而使锰酸锂结构更紧密,原子结合力更强,预示着 LMO-2 将具有优异的倍率和循环性能。

通过公式(1)可计算出 LMO-1 和 LMO-2 的 Li⁺ 浓度,分别为 2.361 × 10⁻² 和 2.364 × 10⁻² mol/cm³。显然, LMO-2 具有更高的能量密度和 Li⁺ 浓度,这意味着类单晶锰酸锂拥有高的理论容量密度和小的浓差极化。

$$C_{Li} = \frac{D_x}{M} \quad (1)$$

式中: C_{Li} 为 Li⁺ 浓度, mol/cm³; D_x 为理论能量密度, g/cm³; M 为摩尔质量, g/mol。

表 2 LMO-1、LMO-2 的晶体结构参数
Table 2 Crystal structure parameters of LMO-1 and LMO-2

材料名称	a/nm	V/nm ³	d(Li—O)/nm	d(Mn—O)/nm	D _x /(g/cm ³)	R _p /‰ ^①	R _{wp} /‰ ^②	I ₍₁₁₁₎ /I ₍₃₁₁₎
LMO-1	8.2347	558.4	1.9541	1.9648	4.2682	10.42	11.47	2.145
LMO-2	8.2301	557.5	1.9688	1.9556	4.2750	9.31	9.82	2.257

注: R 因子表征实验值和理论值的差异; ①R_p 为图形剩余方差因子; ②R_{wp} 为加权图形剩余方差因子。

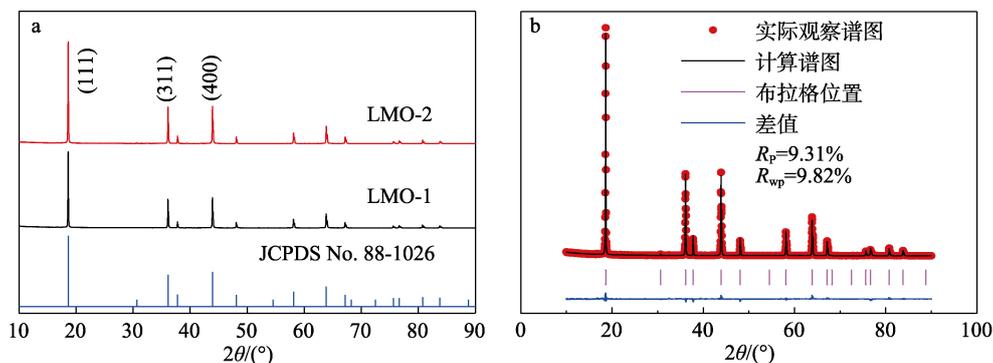


图 2 LMO-1 和 LMO-2 的 XRD 谱图 (a) 及 LMO-2 的 XRD 精修图 (b)
Fig. 2 XRD images of LMO-1 and LMO-2 (a) and XRD refinement image of LMO-2 (b)

图 3 为 Mn_3O_4 前驱体及锰酸锂材料的 SEM 图。可以看出, 两种锰酸锂二次颗粒均由一次晶粒团聚而成, 呈现出与前驱体相似的类型球形结构, 说明 Mn_3O_4 前驱体具有较强的稳定性, 在高温固相法制备锰酸锂时, 可保持较完整的形貌^[13]; 且它们的二次颗粒尺寸均较前驱体大; 粒度和比表面积也同样受前驱体的影响 (见表 1、3)。但形貌上存在着明显的差异: LMO-1 的一次粒子棱角分明, 二次颗粒表面粗糙, 尺寸分布范围 (5~15 μm) 较宽; LMO-2 的一次粒子尺寸较小、团聚紧密, 二次颗粒表面光滑, 尺寸分布范围 (3~5 μm) 较窄, 表现出类单晶正极材料的形貌特征^[10]。由此可见, 粒度小、比表面积大 (表 1) 的类型球形 Mn_3O_4 前驱体 2 更有利于制备类单晶锰酸锂。

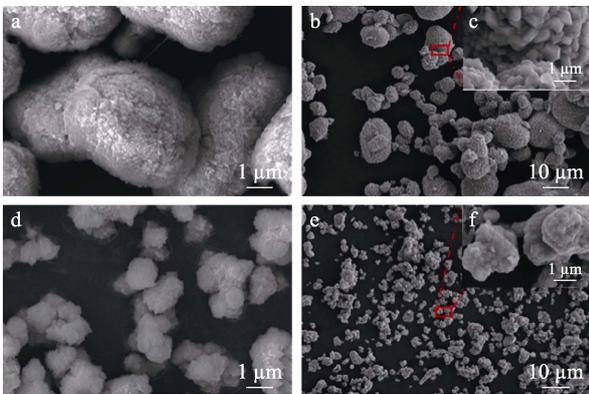


图 3 前驱体 1 (a)、LMO-1 (b、c) 和前驱体 2 (d)、LMO-2 (e、f) 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of precursor 1 (a), LMO-1 (b, c), precursor 2 (d) and LMO-2 (e, f)

表 3 LMO-1、LMO-2 的粒度和比表面积

Table 3 Particle size distribution and specific surface areas of LMO-1 and LMO-2

材料名称	粒度/ μm			比表面积/ (m^2/g)
	D10	D50	D90	
LMO-1	8.19	16.6	29.9	0.30
LMO-2	5.36	11.8	26.5	0.49

2.2 Mn_3O_4 微观结构对锰酸锂电化学性能的影响

图 4 是两种 LMO 在 0.2 C 倍率下的首次充放电曲线。可以看出, 二者的充放电曲线基本一致, 都具有典型的两个电位平台, 分别在 4.1 和 4.0 V 附近, 对应着 Li^+ 脱/嵌过程中 $\lambda-MnO_2 \rightleftharpoons Li_{0.5}Mn_2O_4$ 和 $Li_{0.5}Mn_2O_4 \rightleftharpoons LiMn_2O_4$ 的两次可逆转变^[20]。LMO-1 和 LMO-2 的放电比容量和库仑效率 (同循环过程中放电比容量与充电比容量之比) 分别为: 109.23 $mA \cdot h/g$ 、90.8% 和 112.50 $mA \cdot h/g$ 、96.5%; LMO-1 和 LMO-2 的充电电压平台均约在 4.1 V, 放电电压平

台分别在 3.9、4.0 V 附近。显然, 类单晶 LMO-2 的放电平台电压较高, 充/放电平台的电压差较小。这说明类单晶锰酸锂具有高的容量密度和小的电极极化^[21], 这得益于其较高的能量密度和 Li^+ 浓度。

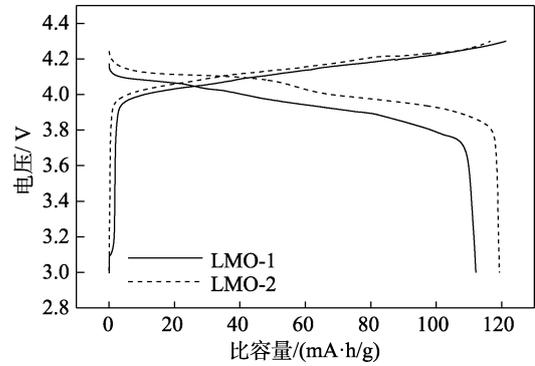


图 4 LMO-1 和 LMO-2 的首次充放电曲线
Fig. 4 Initial charge/discharge curves of LMO-1 and LMO-2

图 5a 为 LMO-1 和 LMO-2 的倍率性能曲线。由图 5a 可知, 随着放电电流密度的增加, 锰酸锂的放电比容量逐渐减小。在相同倍率下, LMO-1 的放电比容量均低于 LMO-2。在 8 C 倍率下, LMO-1 的放电比容量仅有 69.63 $mA \cdot h/g$, 而 LMO-2 高达 102.11 $mA \cdot h/g$, 分别降至 0.2 C 下放电比容量的 63.7%、90.8%。

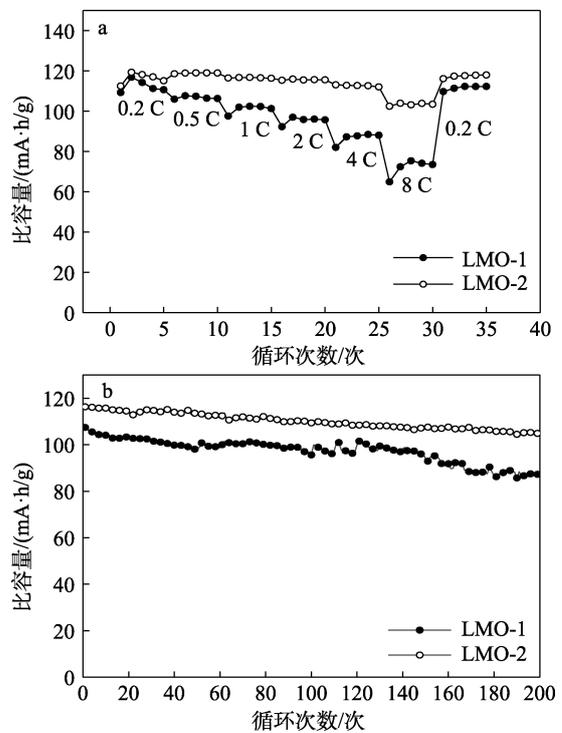


图 5 LMO-1 和 LMO-2 的倍率曲线 (a) 及循环曲线 (b)
Fig. 5 Rate curves (a) and cycle curves (b) of LMO-1 and LMO-2

当再次回到 0.2 C 时, 材料的放电比容量均无

明显衰减。由此可以看出，类单晶锰酸锂具有突出的高倍率放电性能，这是由于类单晶 LMO-2 较小的晶胞参数使其 Li⁺扩散通道变短，稳定的晶体结构更有利于 Li⁺的脱/嵌过程。图 5b 为两种材料在 1 C 倍率下循环 200 次的比容量变化曲线。可以看出，LMO-1、LMO-2 在 1 C 倍率下的首次放电比容量分别为 107.40 和 116.27 mA·h/g，在经过 200 次循环后，放电比容量分别降为 87.25 和 104.76 mA·h/g，容量保持率（1 C 下循环 200 次后的放电比容量与首次放电比容量之比）分别为 81.2%、90.1%，说明类单晶锰酸锂具有良好的循环性能。类单晶锰酸锂具有团聚致密、颗粒间隙小、表面光滑（图 3）的独特显微结构，可有效降低材料的外露面积和与电解液的接触，从而减缓了 Mn³⁺的溶解，提高了材料的循环稳定性。

经过两次循环后两种材料第 3 次的循环伏安测试曲线见图 6。可以看到，两种材料均具有两对明显的氧化还原峰，其中，类单晶 LMO-2 的氧化还原峰电位差（ $\Delta E_{p2}=0.5025\text{ V}$ ）明显小于 LMO-1（ $\Delta E_{p1}=0.5736\text{ V}$ ），这与前文所述过程（图 4）中 Li⁺的两步脱/嵌是一致的^[22]。小的电位差也印证了类单晶锰酸锂具有更弱的电极极化和较好的充放电可逆性。

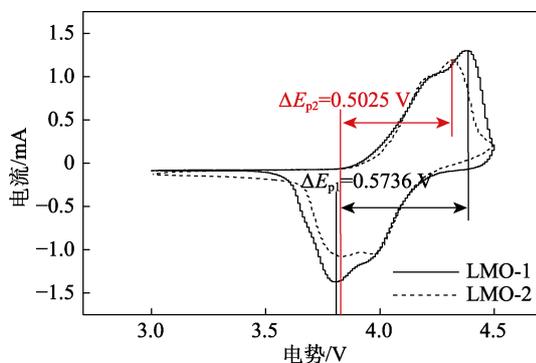


图 6 LMO-1 和 LMO-2 的第 3 次循环伏安曲线
Fig. 6 3rd cyclic voltammetry curves of LMO-1 and LMO-2

图 7a 是 LMO-1 和类单晶 LMO-2 的交流阻抗（用等效电路 {R(CR)W}）拟合曲线（EIS）。交流阻抗曲线均由高频区、中频区的半圆和低频区直线组成。在 EIS 谱图中，横坐标为等效电阻值，纵坐标为等效电抗值，曲线与坐标轴的截距为电池体电阻（ R_s ），高频区半圆表示电荷转移阻抗（ R_{ct} ），它对材料的电化学性能有很大影响；低频区斜线表示 Warburg 阻抗（ W_0 ），其反映着 Li⁺在充放电时的扩散能力^[23]。对 LMO-1 和 LMO-2 交流阻抗曲线进行拟合得到电荷转移阻抗的拟合数值分别为 181.3 和 140.6 Ω 。类单晶锰酸锂在交流阻抗测试中具有较小的电荷转移阻抗和较高的电导率。

为了进一步研究材料的 Li⁺迁移速率，本文采用

公式（2）和（3）^[20]计算锂离子扩散系数（ D_{Li^+} ，单位为 cm^2/s ）：

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.5} \quad (2)$$

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C_{Li}^2 \sigma^2} \quad (3)$$

式中： Z' 为 Warburg 阻抗， Ω ； σ 为 Warburg 阻抗因子， $(\text{rad/s})^{0.5}\cdot\Omega$ ； ω 为角频率（ $\omega = 2\pi f$ ）， rad/s ，其中 f 为交流信号的频率， Hz ； R 为气体常数， $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； T 为实验环境的绝对温度， 298.15 K ； A 为浸入电解液的正极材料的面积， 1.54 cm^2 ； n 为电化学反应电子的数量，锰酸锂的 n 为 1； F 为法拉第常数， $96500\text{ C}/\text{mol}$ 。

σ 可由 EIS 数据中的 Z' 和 $\omega^{-0.5}$ 通过公式（2）求得，如图 7b 所示。通过公式（3）计算得到 LMO-1 和 LMO-2 的 D_{Li^+} 分别为 0.9733×10^{-15} 和 $1.6420\times 10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。显然，类单晶 LMO-2 具有更高的 Li⁺迁移速率。这都得益于 Mn₃O₄ 前驱体粒度小、比表面积大（表 1）的结构特点及团聚表面光滑的特殊形貌。

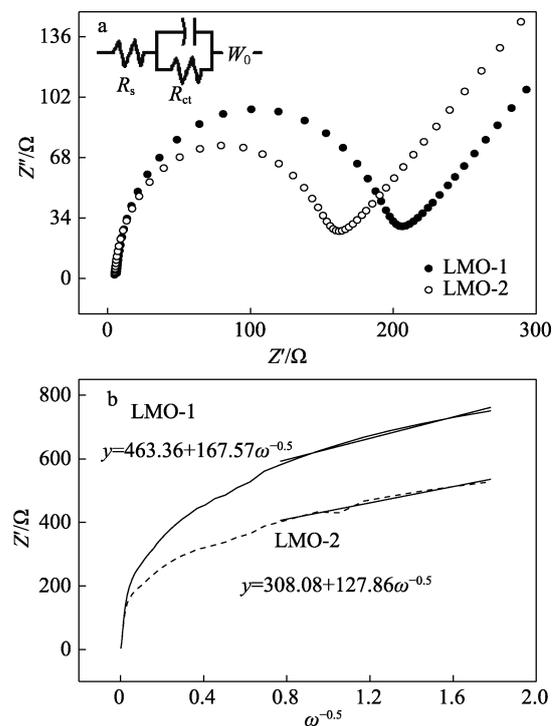


图 7 LMO-1 和 LMO-2 的 EIS 谱图 (a) 及 Z' 和 $\omega^{-0.5}$ 的拟合曲线 (b)

Fig. 7 EIS spectra of LMO-1 and LMO-2 (a) and fitted curves of Z' and $\omega^{-0.5}$ (b)

2.3 Mn₃O₄ 微观结构对锰酸锂热稳定性的影响

图 8 是 LMO-1 和 LMO-2 处于充电态（恒流充电，截止电压 4.3 V）的 DSC 曲线。由图 8 可见，在 350~475 $^{\circ}\text{C}$ 内，两种材料均出现放热峰，且起始

放热温度和放热峰温度分别为 350 和 425 °C, 差别不大, 但类单晶 LMO-2 放热峰面积较 LMO-1 大幅度减小。由此可知, 充电态的 LMO-2 与电解液的反应更少, 具有更好的热稳定性^[24]。这主要是因为, 类单晶锰酸锂受 Mn_3O_4 微观结构的影响, 具有更短的 Mn—O 键长 (表 2), 键能的增加使材料结构稳定性更强, 且稳定的外露表面也能使高温下材料的结构变化减小。

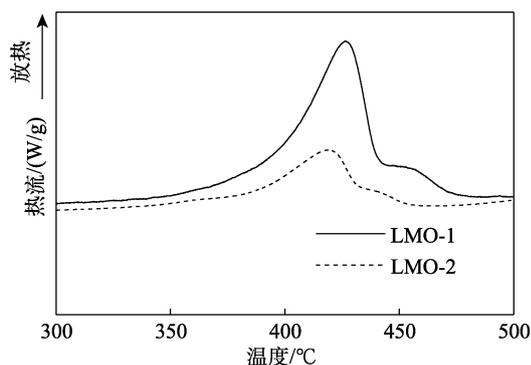


图 8 LMO-1 和 LMO-2 的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of LMO-1 and LMO-2

3 结论

以不同微观结构的 Mn_3O_4 为前驱体采用高温固相法均能制得尖晶石锰酸锂, 但其形貌和尺寸受前驱体的影响较大, 粒度小且比表面积大的类球形 Mn_3O_4 易制得类单晶结构的锰酸锂, 该材料的颗粒团聚致密、表面光滑, 且晶胞参数小、能量密度大和 Li^+ 浓度高。

类单晶锰酸锂具有更高的放电比容量、库仑效率, 大倍率性能好、循环稳定性和热稳定性强。原因在于类单晶锰酸锂拥有稳定的晶体结构与外露表面、高的 Li^+ 浓度, 且在电化学反应过程中 Li^+ 迁移速率高、电极极化和电荷转移阻抗小。

参考文献:

- [1] CHEN H H. TiO_2 -modified spinel lithium manganate for suppressing Mn ion dissolution in lithium ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12: 7817-7828.
- [2] MA J (马婧), WANG F P (王芳平), ZHOU K L (周凯玲), *et al.* Preparation of sandwich-type biochar electrode materials and performance of supercapacitor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 374-379.
- [3] WANG J L, ISLAM M M, DONNE S W. *In-situ* detection of $LiMn_2O_4$ dissolution during electrochemical cycling by[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 386: 138366.
- [4] GUO J M (郭佳明), LIANG J L (梁精龙), LI H (李慧), *et al.* Progress on preparation method and research of $LiMn_2O_4$ as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(7): 43-51.
- [5] HARIPRASAD K, NARESH N, NAGESWAR A R B, *et al.* Preparation of $LiMn_2O_4$ nanorods and nanoparticles for lithium-ion battery applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3(10): 4040-4045.
- [6] YU G (余刚), XIAO Z A (肖作安), ZHOU Z (周哲), *et al.* Ni-doped $LiMn_2O_4$ nanorods via template-method and its electrochemical performance as cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2017, 45(1): 15-19.
- [7] WANG T (汪涛), FAN S J (樊少娟), YANG L M (杨立铭). A method of modifying micron-sized lithium nickel-manganate material with core-shell structure: CN106025267A[P]. 2016-10-12.
- [8] LI Z T (李子涛). Preparation of single-crystalline spinel $LiMn_2O_4$ for high performance lithium-ion battery cathode material[D]. Shenyang: Northeastern University (东北大学), 2013.
- [9] LIU P (刘攀), LI W S (李文升), XU G F (许国峰), *et al.* Study on preparation process and properties of high performance single crystal $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ material[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2019, 43(7): 1104-1106.
- [10] CHENG D (程迪), TIAN X Y (田新勇), XU Y J (徐云军), *et al.* Synthesis and electrochemical characteristics of mono-like and long-life high voltage $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode material[C]// *Proceedings of the 31st Annual National Conference on Chemical and Physical Power (第 31 届全国化学与物理电源学术年会论文集)*, 2015: 204-207.
- [11] TANG S H (唐盛贺), ZHOU H Z (周汉章), LIU G H (刘更好), *et al.* Synthesis and characterization of mono-like $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ as anode material for Li-ion battery[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(4): 139-141.
- [12] HU W L (胡文理), HE F R (何凤荣), HU Q (胡骥), *et al.* A kind of single crystal lithium nickel cobalt manganate preparation method: CN111370683A[P]. 2020-07-03.
- [13] HUANG W J (黄文进), WANG Z J (王泽杰), DU W P (杜婉萍), *et al.* Study on the particle size of raw materials on the electrochemical performance of solid-phase synthesis of lithium manganate cathode[J]. *Jiangxi Metallurgy (江西冶金)*, 2020, 40(3): 12-17.
- [14] HU W L (胡文理), CHEN H L (陈海轮), HU Q (胡骥). A preparation method of lithium nickel cobalt manganate precursors: CN113735187A[P]. 2021-12-03.
- [15] HAN Y C (韩要丛), TANG Y B (唐跃波), LI P L (李普良), *et al.* Investigation of spinel $LiMn_2O_4$ synthesized by Mn_3O_4 [C]// *Proceedings of the 29th Annual National Conference on Chemical and Physical Power Sources (第 29 届全国化学与物理电源学术年会论文集)*, 2011: 22-25.
- [16] LIANG Q M (梁其梅), LIU Q (刘清), GUO J M (郭俊明), *et al.* Synthesis and electrochemical properties of spinel $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ cathode materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2021, 49(6): 1048-1055.
- [17] ZAWRAH M F, EZZAT A, FADALY E L, *et al.* Synthesis and characterization of nano Mn_3O_4 and $LiMn_2O_4$ spinel from manganese ore and pure materials[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17514-17522.
- [18] MARCHINI F, CALVO E J, WILLIAMS F J. Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of $LiMn_2O_4$ in aqueous solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 2(108): 706-713, 269.
- [19] GUO J K (郭进康), ZHONG S W (钟盛文), XU C (徐唱), *et al.* Synthesis of $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ as single crystal cathode material for long life lithium ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2018, 42(9): 1283-1285, 1293.
- [20] CAN Y J, HUANG Y D, WANG X C, *et al.* Facile synthesis of $LiMn_2O_4$ octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 1(278): 574-581.
- [21] REN M M (任明明), LIU Z P (刘泽萍), YUAN Z L (袁振洛), *et al.* Microscopic mechanism of influence of doping F on structure and performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(6): 1046-1054.
- [22] ZHOU H, WAN S, HE C, *et al.* Improved electrochemical performance of spinel $LiMn_2O_4$ *in situ* coated with graphene-like membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 721-728.
- [23] XIE Z D (谢志迪), YANG J W (杨建文), CHEN Q Q (陈权启), *et al.* Effect of ZnF_2 coating on performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(3): 297-284, 340.
- [24] LI Y (李燕), ZHAO Y J (赵煜娟), LIU X Y (刘欣燕), *et al.* Improvement of electrochemical performance and thermal stability of $LiNiO_2$ modified with surficial coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2005, 15(1): 88-91.